

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

HIGHLY TOUGH ALUMINUM OXIDE SINTERED FORM AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP2006367
Publication date: 1990-01-10
Inventor(s): IGARASHI TAKAMITSU; others: 02
Applicant(s):: TOSHIBA TUNGALOY CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2006367
Application Number: JP19880158292 19880627
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/10
EC Classification:
Equivalents: JP2511696B2

Abstract

PURPOSE:To obtain the title sintered form improved in toughness, hardness and mechanical strength by sintering aluminum oxide powder using a carbon-coated composite to incorporate the aluminum oxide with carbon in high dispersibility so as to continuously spreading the carbon throughout crystal grain boundaries to effect suppress grain growth.

CONSTITUTION:Firstly, such composite powder that the surface of powder predominant in aluminum oxide is coated with carbon is prepared. Second, this composite powder is mixed with a substance capable of producing composite oxide by reaction with aluminum oxide followed by forming. Thence, the resultant form is sintered in a non-oxidative atmosphere to obtain the objective sintered form made up of 0.03-3wt.% of carbon and a matrix predominant in aluminum oxide. This matrix contains, other than Al and O, 0.2-40vol.%, based on the final sintered form, of composite oxides containing elements such as Sr and/or Ba.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Specification

1. Title of the Invention

Aluminum Oxide Based Sintered Body with High Toughness, and Method of Producing the Same

2. Claims

(1) An aluminum oxide based sintered body with a high toughness, comprising: a matrix containing 0.03 to 3 wt% of carbon and the balance of aluminum oxide as a main component; and inevitable impurities, wherein the matrix contains a composite oxide consisting of at least one element other than aluminum and oxygen in 0.2 to 40 vol% in the sintered body.

(2) The aluminum oxide based sintered body with a high toughness according to claim 1, wherein the crystal structure of the composite oxide is hexagonal crystal structure.

(3) The aluminum oxide based sintered body with a high toughness according to claim 1 or 2, wherein the composite oxide contains at least one element selected from Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Pb other than aluminum and oxygen.

(4) The aluminum oxide based sintered body with a high toughness according to claim 1 or 2, wherein the composite oxide contains at least one element selected from Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Pb and at least one element selected from Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, Ga, In, Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu other than aluminum and oxygen.

(5) The aluminum oxide based sintered body with a high toughness according to claim 1, 2, 3 or 4, wherein the carbon is an amorphous carbon

and/or glassy carbon.

(6) The aluminum oxide based sintered body with a high toughness according to claim 1, 2, 3, 4 or 5, wherein the matrix contains the composite oxide, at least 55 vol% of aluminum oxide, and the balance of at least one compound selected from zirconium oxide, silicon carbide, titanium carbide, titanium nitride, titanium carbonitride, titanium oxycarbide, titanium oxynitride, titanium oxycarbonitride, and a compounded carbide, a compounded carbonitride, a compounded oxycarbide, a compounded oxycarbonitride of Ti and at least one element selected from Group IVa, Va and VIa except Ti.

(7) A producing method of an aluminum oxide based sintered body with a high toughness, comprising the steps of: mixing a composite powder containing aluminum oxide as a main component and coated with carbon on the surface and a substance capable of producing a composite oxide by reaction with aluminum oxide, and forming the mixture; and heating and sintering the formed mixture in vacuum or a non-oxidative gas to obtain a sintered body comprising a matrix containing 0.03 to 3 wt% of carbon and the balance of aluminum oxide as a main component and inevitable impurities, wherein the matrix contains a composite oxide consisting of at least one element other than aluminum and oxygen in 0.2 to 40 vol% in the sintered body.

(8) The producing method of an aluminum oxide based sintered body with a high toughness according to claim 7, wherein the substance capable of producing a composite oxide by reaction with aluminum oxide is at least one first substance selected from oxides of Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm,

Eu, Gd, and Pb and their precursors or a first compound consisting of the first substance and aluminum oxide.

(9) The producing method of an aluminum oxide based sintered body with a high toughness according to claim 7, wherein the substance capable of producing a composite oxide by reaction with aluminum oxide consists of at least one first substance selected from oxides of Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Pb and their precursors and at least one second substance selected from oxides of Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, Ga, In, Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu and their precursors, or is a second compound consisting of the second substance and aluminum oxide, or is a third compound consisting of the first substance, the second substance and aluminum oxide.

3. Detailed Description of the Invention

(Industrial field of the invention)

The present invention relates to an aluminum oxide based sintered body with a high toughness suitable for a cutting tool material, a wear resistant tool material, a corrosion resistant material, a material for high temperature machinery parts, a material for precision apparatus parts, a material for electronic parts, a material for magnetic head substrates, a material for decoration including clocks and watches, and a producing method of the same.

(Prior art)

Generally, sintered bodies containing aluminum oxide as a main

component and SiO_2 , MgO , NiO , MnO_2 , ZrO_2 , TiC , TiN , Ti(CN) , SiC , Si_3N_4 , TiB_2 , ZrB_2 , and the like added to aluminum oxide are excellent in oxidation resistance and deposition resistance to metals and economical, so that they have been utilized in a variety of industrial fields, for example, a cutting tool material, a wear resistant tool material, a material for electronic parts, or the like. Among the sintered bodies containing aluminum oxide as a main component, those with improved chipping or cracking resistance in cutting processing and polishing process by adding other substances to Al_2O_3 - TiC -based sintered bodies or controlling the average particle size are disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication Sho 63-8257 and Japanese Unexamined Patent Publication Sho 63-8258.

Further, examples with improved strength and hardness at a high temperature by depositing a composite oxide, La_2O_3 - $11\text{ Al}_2\text{O}_3$, in a matrix of aluminum oxide are disclosed in Altopia. I (1988), 17.

Further, carbon-containing aluminum oxide-based sintered bodies obtained by adding carbon to mainly aluminum oxide are utilized for nozzles for casting and as refractories for inner walls of iron and steel manufacturing furnaces and typical ones are exemplified in Japanese Unexamined Patent Publication Sho 57-123860 and Japanese Unexamined Patent Publication Sho 58-99164.

(Problems to be solved by the invention)

Among sintered bodies containing aluminum oxide as a main component, Al_2O_3 - MgO -based sintered bodies obtained by adding 0.1 to 3 wt% of MgO to aluminum oxide are provided with a function of suppressing

grain growth of Al_2O_3 owing to MgO in sintering step and become dense sintered bodies owing to formation of $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel in the grain boundaries of Al_2O_3 after sintering. However, with respect to $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ -based sintered bodies, there is a problem that the effect of the function of suppressing the grain growth by MgO is not so much significant and the effect is further decreased due to a trace amount of an impurity such as Na_2O and K_2O contained in starting materials to result in low strength. Among sintered bodies containing mainly aluminum oxide with which such a problem is tried to be solved, aluminum oxide based sintered bodies obtained by adding ZrO_2 , TiC , TiB_2 , SiC , Si_3N_4 or the like to aluminum oxide have high strength as compared with $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ -based sintered bodies and are employed in field requiring to have impact resistance. However, these aluminum oxide based sintered bodies still have problems that the strength is still low although they have high strength as compared with the $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ -based sintered bodies and that they are hard to be sintered.

The above-mentioned Japanese Unexamined Patent Publication Sho 63-8257 discloses sintered bodies obtained by adding at least one of oxides of Ga, Ba, Ce, Nb and Ti to aluminum oxide and titanium carbide and controlling the average particle diameter of the titanium carbide and the Japanese Unexamined Patent Publication Sho 63-8258 discloses sintered bodies obtained by adding manganese oxide and titanium oxide to aluminum oxide and titanium carbide or adding manganese oxide, titanium oxide, and at least one of oxides of Ga, Ba, Ce and Nb. The respective sintered bodies disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication Sho

63-8257 and Japanese Unexamined Patent Publication Sho 63-8258 scarcely cause chipping at the time of cutting processing and specularly polishing process and excellent in processibility, however they have problems that their toughness and strength are low and therefore, they cannot be used as cutting tools or the like to be used in severe conditions.

Further, Al_2O_3 -based sintered bodies disclosed in Altopia, I (1988), 17 obtained by depositing a composite oxide of $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ have improved strength and hardness at a high temperature, however they have a problem that their strength at a room temperature and thermal impact resistance are inferior.

Further, carbon-containing aluminum oxide based sintered bodies disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication Sho 57-123860 and Japanese Unexamined Patent Publication Sho 58-99164 are developed for the purposes to be used refractories and therefore they are excellent in strength, corrosion resistance, and spalling resistance as refractories, however they have high porosity and strength as low as 1/20 to 1/30 of that of an $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiC}$ -based sintered body.

The present invention solves the above-mentioned problems and practically aims to succeed in extraction of the effect of a composite oxide in a matrix to the utmost extent by suppressing the grain growth of aluminum oxide and increasing the adhesion by making a trace amount of carbon existing in grain boundaries of aluminum oxide and the composite oxide and to provide thereby an aluminum oxide based sintered body with high hardness, high strength, high thermal impact resistance and high toughness, and a producing method of the same.

(Means for solving the problems)

The present inventors have made investigations on additives which contribute to suppression of the grain growth of aluminum oxide and improvement of the wear resistance and fracture resistance without deteriorating respective characteristic values of such as the hardness, strength, fracture toughness and the like of aluminum oxide based sintered body and found a first finding that in the case a specified amount of carbon, especially, a trace amount of carbon, is added with good dispersibility to continuously shield the grain boundaries of aluminum oxide, the grain growth of aluminum oxide is significantly suppressed to result in high hardness and high strength as well as excellency in wear resistance and fracture resistance and disclosed the finding in Japanese Patent Application Sho 62-168116, Japanese Patent Application Sho 62-170120, and Japanese Patent Application Sho 62-172428.

Next, when inventors have made investigations to improve toughness by applying the crack-deflection theory and the theory of fracture toughness named a drawing effect of crystal with shape-anisotropy, inventors have found a second finding that forming processibility and sintering easiness can be obtained by producing and growing a shape-anisotropic crystal in a sintered body during the middle or later stage in the almost completed shrinkage step during the sintering process of an aluminum oxide based sintered body as compared with a conventional shape-anisotropy by adding a whisker; that a composite oxide containing aluminum, oxygen and at least another element is suitable for the

production and growth of the shape-anisotropic crystal in the aluminum oxide based sintered body; and that densification can be promoted to give further high toughness and at the same time trivalent rare earth elements can be reduced to divalent by making a trace amount of carbon existing in grain boundaries of the composite oxide and aluminum oxide. Based on the first finding and the second finding, the present invention is completed.

That is, an aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention is a sintered body comprising a matrix containing 0.03 to 3 wt% of carbon and the balance of aluminum oxide as a main component and inevitable impurities, wherein the matrix contains a composite oxide consisting of at least one element other than aluminum and oxygen in 0.2 to 40 vol% in the sintered body.

The carbon in the aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention is especially preferably amorphous carbon, and above all, glassy carbon which is said to be produced by heating phenol resin at 1300 to 3000°C, or glassy carbon having characteristics such as high hardness and high strength since such a case, the strength, the wear resistance, and the fracture resistance of the sintered body are excellent. In the case the carbon amount is less than 0.03 wt%, the effect of the function of suppressing the grain growth of aluminum oxide is slight and the strength and the fracture resistance of the sintered body are decreased. On the contrary, in the case the carbon amount increases and exceeds 3 wt%, the hardness and the wear resistance of the sintered body are decreased. Therefore, the carbon amount in the sintered body is determined in a range of 0.03 to 3 wt%. Especially, in the case where the

Pb other than aluminum and oxygen and at least one element selected from Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, Ga, In, Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu and they are formed by reducing cations other than aluminum by carbon. These composite oxides with the hexagonal structure are especially preferable if they have a crystal grown in the direction perpendicular to the c-axis, that is, a flat and platy crystal since in such a case, high toughness and high strength can be achieved by the above-mentioned crack-deflection theory and effect of drawing crystal with shape-anisotropy. With respect to the amount of the composite oxides, if it is less than 0.2 vol% in relation to the entire sintered body, the effect on the toughness and strength is insufficient, whereas if it exceeds 40 vol%, the wear resistance tends to be decreased. Therefore, the composite oxides are preferable to be added in 0.2 to 40 vol% in the entire sintered body, especially in the case where the amount is 5 to 25 vol%, the toughness, strength, wear resistance, and thermal impact resistance all tend to be excellent and therefore it is preferable.

The matrix of the aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention includes the case that the matrix consists of aluminum oxide and the above-mentioned composite oxides or the case that the matrix consists of carbides, nitrides, oxides, borides of Group IVa, Va and VIa metals and their solid solutions or at least one of silicon carbide, silicon nitride, sialon, stabilized zirconium oxide, and partially stabilized zirconium oxide other than aluminum oxide and the above-mentioned composite oxides. The matrix is preferable to contain at least 55 vol% of aluminum oxide and especially preferable to contain at least

55 vol% of aluminum oxide, the above-mentioned composite oxides, and the balance of at least one compound selected from zirconium oxide, silicon carbide, titanium carbide, titanium nitride, titanium carbonitride, titanium oxycarbide, titanium oxynitride, titanium oxycarbonitride, at least one of composite carbides, composite nitrides, composite oxycarbides, and composite oxycarbonitrides of Ti and Group IVa, Va, and VIa metals except Ti since in such a case the toughness, strength, wear resistance, thermal impact resistance, and fracture resistance become excellent.

With respect to a producing method of the aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention, a conventional powder metallurgy and a powder metallurgy using a whisker may be employed, however, the following method is preferable since a dense sintered body can be stably obtained by the method.

That is, the producing method of the aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention is a method comprising the steps of: mixing a composite powder containing aluminum oxide as a main component and coated with carbon on the surface and a substance capable of producing a composite oxide by reaction with aluminum oxide, and forming the mixture; and heating and sintering the formed mixture in vacuum or a non-oxidative gas to obtain a sintered body comprising a matrix containing 0.03 to 3 wt% of carbon and aluminum oxide as a main component, wherein the matrix contains a composite oxide consisting of at least one element other than aluminum and oxygen in 0.2 to 40 vol% in the sintered body and inevitable impurities.

The powder containing aluminum oxide as a main component in the

production method of the aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention is at least one powder selected from α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , and amorphous Al_2O_3 , or a mixture of these aluminum oxide powders with another powder and/or a whisker, for example, practically, a powder selected from TiC, TiN, Ti(CN), Ti(CO), Ti(NO), Ti(CNO), (Ti, W)C, (Ti, Ta, W)C, ZrO_2 , SiC and Si_3N_4 and/or a whisker. The method for coating the surface of the powder containing aluminum oxide as a main component with carbon is preferably a method by mixing the above-mentioned powder containing aluminum oxide as a main component in a solution produced by dissolving organic compounds, for example, phenol resin, vinyl resin, polyvinylpyrrolidone and the like in a solvent, drying the powder, and subjecting the powder to heating treatment in terms of easiness of the steps. The amount of carbon in the composite powder obtained in such a manner can be controlled mainly depending on the type and the content of the organic compounds. The aluminum oxide based sintered body can be obtained by adding a lubricant for forming such as paraffin, poly(vinyl alcohol), polystyrene and the like based on necessity to the composite powder obtained in such a manner and a substance capable of forming a composite oxide by reaction with aluminum oxide, granulating and sieving the resulting mixture and then forming the granulated mixture by a conventional powder metallurgy such as die pressing, extruding, injection molding methods and successively heating the formed body in vacuum or a nonoxidative gas to diffuse the lubricant and again heating the resulting body in vacuum or a nonoxidative gas. The heating and sintering at that time is carried out by a method by heating at 1300 to 1800°C for 1 to

4 hours under reduced pressure, normal pressure or increased pressure of 200 to 500 Kg/cm² in vacuum or a nonoxidative gas such as Ar, N₂ or the like. Further, after sintering in such a manner, it is preferable to carry out hydroisostatic pressing treatment (HIP treatment) at a temperature of 1300 to 1600°C under a pressure, for example, 1000 atmospheric pressure or higher, based on necessity, in terms of densification and strength improvement of the sintered body. The substance capable of forming a composite oxide by reaction with aluminum oxide in the production method of the aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention is a metal including Si, an alloy, or a metal oxide including SiO₂ or their precursors and practically, for example, the following cases are preferable since a composite oxide with the hexagonal structure is easily formed in a sintered body; a case where the substance is at least one of a first substance selected from oxides of Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and Pb and their precursors such as hydroxides, carbonates, nitrates, or organometal compounds such as alkoxides containing these metal elements; a case that the substance is a first compound consisting of the first substance and aluminum oxide; a case where the substance consists of the first substance and at least one second substance selected from oxides of Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, Ga, In, Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu and their precursors such as hydroxides, carbonates, nitrates, or organometal compounds such as alkoxides containing these metal elements; a case where the substance is a second compound consisting of the second substance and aluminum oxide; and a case where the substance is a third compound consisting of the first substance, the second substance and

aluminum oxide. The first compound described here is, for example, LaAlO_3 , CeAlO_3 , and the like and the second substance is, for example, NiAl_2O_4 , MgAl_2O_4 and the like, the third compound is, $(\text{Y}, \text{Nb})_2\text{Al}_6\text{O}_{12}$, $(\text{Dy}, \text{Ce})_2\text{Al}_6\text{O}_{12}$ and the like.

Among these substances capable of producing composite oxides by reaction with aluminum oxide, in the case of adding in form of oxides, it is preferable to control the addition amount to be 0.5 to 4 wt% in the entire amount since hexagonal crystallization of the composite oxides is promoted and the shape and the dispersion state of the hexagonal composite oxides are excellent.

(Effects)

With respect to an aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention, carbon existing in grain boundaries of the matrix has a function of promoting densification, an effect of suppressing grain growth of matrix particle, particularly, aluminum oxide, and an effect of making hexagonal crystallization easy by reducing the composite oxides in the sintering process and the composite oxides in the matrix have an effect of increasing the high toughness, high strength, and thermal impact resistance, and in the case where the composite oxides are hexagonal composite oxides, they have remarkable effects and aluminum oxide, a main component of the matrix, has an effect of increasing wear resistance and oxidation resistance.

With respect to a producing method of an aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the present invention, the coating of

the surface of a powder containing aluminum oxide as a main component with carbon increases an effect of promoting the sintering and an effect of promoting the densification and heating and sintering in vacuum or a nonoxidative gas promotes the reduction function by carbon to promote the production of the platy hexagonal composite oxides.

(Examples)

Example 1

Using commercialized Al_2O_3 powder with an average particle diameter of 0.2 μm and a MgO powder as starting raw materials, a mixture of 99.5 wt% of Al_2O_3 and 0.5 wt% of MgO was mixed and the mixed mixture, balls made of zirconia, and methyl alcohol were charged in a rubber-lined pot and wet mixed. A slurry obtained in such a manner was further mixed with resol type phenol resin dissolved in methyl alcohol and then dried while being stirred in a container made of alumina to obtain a mixed powder. The resulting mixed powder was charged in graphite board and heated to 800°C at a constant temperature increase rate of 5 °C/min in nitrogen atmosphere to produce a composite powder of Al_2O_3 - MgO mixed powder bearing carbon coating on the surface. As the composite powder, two type powders were produced; a composite powder (I) with a carbon amount of 0.5 wt% and a composite powder (II) with a carbon amount of 4.0 wt%. These composite powders and a variety of commercialized raw material powders with an average particle diameter of 0.5 μm were mixed as shown in Table 1.

Each of respective composite powders shown in Table 1 was again

wet mixed and pulverized by using balls made of zirconia, rubber-lined pot, and methyl alcohol and further mixed with paraffin as a lubricant for forming. Next, the resulting mixed powder was formed in a prescribed shape by pressure of 1 ton/cm² and then fired at 1500°C for 2 hours in atmospheric pressure of nitrogen. Each sintered body obtained in such a manner was further subjected to HIP treatment at 1350°C for 30 minutes in argon atmosphere in 1500 atmospheric pressure. With respect to the comparative product 4 shown in Table 1, a sintered body was obtained in the same manner as described above except that 0.5 wt% of MgO was added to Al₂O₃ and fired in atmospheric air without using the composite powder.

Each of the respective sintered bodies obtained in such a manner was subjected to measurement for hardness (Hv; load 10 Kg), the transverse force (three point bending; 3 × 4 × 30 mm gap between supporting points), fracture toughness value (microcrack-indentation method), and the thermal impact resistance (3 × 4 × 35 mm sample; quenching in hot water of 100°C from a prescribed temperature three times) and the results were shown in Table 2. Further, produced phases of the respective sintered bodies were identified and the structures were investigated by x-ray diffraction analysis and an x-ray microanalyzer to measure the ratios by volume for produced hexagonal composite oxides and the results were shown together in Table 2. Further, investigation of the carbon state of each sintered body by Raman spectroscopic measurement apparatus made it clear that no Raman shift attributed to carbon was detected in the comparative product 4, whereas Raman shift was observed for other sintered bodies in 1350 and 1600 cm⁻¹ corresponding to glassy carbon and amorphous carbon.

Table 1

Sample No.	C Amount in composite	Composite oxide-producing substance and addition amount
Product of the invention	1	SrCO ₃
	2	La ₂ O ₃
	3	CeO ₃
	4	Nd ₂ O ₃
	5	Eu ₂ O ₃
Comparative product	1	Eu ₂ O ₃
	2	Eu ₂ O ₃
	3	None
	4	Eu ₂ O ₃

Table 2

Sample No.		Hardness Hv (kgf/mm ²)	Transverse force (kgf/mm ²)	KIc (Mpa·m ^{1/2})	ΔTc* (°C)	Produced phase**	Hexagonal composite oxide (vol%)
Product of the invention	1	1900	85	3.80	550	MPA	19
	2	1940	90	3.91	550	MPA	18
	3	1920	95	3.85	500	MPA	16
	4	1900	90	3.96	500	MPA	17
	5	1920	90	3.93	650	MPA	16
Comparative product	1	1880	75	3.65	450	MPA	16
	2	1840	70	4.02	400	MPA	60
	3	1980	95	3.18	400	SP	0
	4	1860	65	3.88	250	ORT+MPA	7

ΔT_c^* : the highest temperature at which the transverse force after thermal impact test was not decreased as compared with that before the test

Produced phase**: main phase other than α -Al₂O₃ by x-ray diffraction

MPA: magnetoplumbite type aluminum oxide

SP: spinel

ORT: EuAlO₃ (rhombohedral structure)

Example 2

Similarly to Example 1, a composite powder (III) obtained by coating a powder of 99.43 wt% of Al_2O_3 -0.5 wt% of MgO -0.07 wt% of Y_2O_3 with 0.5 wt% of carbon, respective commercialized powders of TiC and Ti(N, C) ($\text{TiN/TiC} = 7/3$) with an average particle diameter of 1 μm , and Al_2O_3 - MgO of Example 1 were used and mixed as shown in Table 3.

The respectively mixed powders shown in Table 3 were again mixed and pulverized using balls made of alumina, a pot made of alumina, and methyl alcohol and further mixed with paraffin as a lubricant for forming. Next, each of the resulting mixed powders was formed in a prescribed shape by pressure of 1 ton/cm^2 and then fired under the conditions shown together in Table 3, and after that, each sintered body was further subjected to HIP treatment at 1400°C for 30 minutes in argon atmosphere in 1500 atmospheric pressure. Each of the respective sintered bodies obtained in such a manner was subjected to measurement for hardness (Hv ; load 10 Kg), the transverse force (three point bending; $3 \times 4 \times 30$ mm gap between supporting points), fracture toughness value (microcrack-indentation method), and the thermal impact resistance ($3 \times 4 \times 35$ mm sample; quenching in hot water of 100°C from a prescribed temperature three times) and the results were shown in Table 4. Further, produced phases of the respective sintered bodies were identified and the structures were investigated by x-ray diffraction analysis and an x-ray microanalyzer to measure the ratios by volume for produced hexagonal composite oxides and the results were shown together in Table 4. Further, investigation of the carbon state of each sintered body by Raman spectroscopic measurement

apparatus made it clear that Raman shift was observed in 1350 and 1600 cm^{-1} corresponding to glassy carbon and amorphous carbon for any sintered bodies obtained using C-coated composite powders, whereas no Raman shift was detected in the sintered bodies obtained using no C-coated composite powders.

Further, each of the respective sintered body shown in Table 4 was subjected to cutting tests under the following dry turning conditions, wet turning conditions, and milling conditions to compare the wear resistance, chipping resistance, and fracture resistance and the results were together shown in Table 4.

Dry turning test conditions

Object sample	FC 35 (HB 230)
Chip shape	SNGN 120004 ($0.1 \times -30^\circ$ honing-attached)
Cutting speed	300 m/min
Feeding rate	0.2 mm/rev
Cutting depth	1.5 mm
Cutting time	30 min

Wet turning test conditions

Object sample	FC 35 (HB 260)
Chip shape	SNGN 120804 ($0.1 \times -30^\circ$ honing-attached)
Cutting speed	300 m/min

Feeding rate 0.3 mm/rev

Cutting depth 1.5 mm

Cutting oil W1-2 (water-soluble)

Life determination and time to finishing cutting

The longest cutting time until occurrence of chipping
and it was finished after 30 min

Milling test conditions

Object sample FCD 60 (HB 330)

Chip shape SNGN 120804

Cutting speed 200 m/min

Cutting depth 1.5 mm

Life determination Dry intermittent cutting was carried out at a blade
feeding speed of 0.18 mm/blade and feeding was increased for each 200 mm
cutting and the feeding speed at the time of fracture occurred in chips was
defined as the life.

Table 3

Sample No.	Mixed powder composition (wt%)	Sintering condition		Retention time
		Atmosphere	Temperature	
6	10%TiC-2.5%La ₂ O ₃ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1550°C	2 hours
7	20%TiC-1.5%Ce ₂ O ₃ -0.3Tm ₂ O ₃ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1550°C	2 hours
8	20%Ti(N, C)-2%Pr ₄ O ₃ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1550°C	2 hours
9	20%Ti(N, C)-1.5%Nd ₂ O ₃ -0.3Ga ₂ O ₃ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1500°C	2 hours
10	30%TiC-1%Sm ₂ O ₃ -0.3%Lu ₂ O ₃ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1600°C	2 hours
11	30%TiC-1%Eu ₂ O ₃ -0.5%ZnO-Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1600°C	2 hours
12	30%Ti(N, C)-1%Gd ₂ O ₂ -0.7NiAl ₂ O ₄ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1600°C	2 hours
13	30%Ti(N, C)-1%BaCO ₂ -0.7CoAl ₂ O ₄ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1600°C	2 hours
14	30%Ti(N, C)-2%PbAl ₂ O ₄ -0.3In ₂ O ₂ -Bal composite powder	Atmospheric pressure N ₂	1600°C	2 hours
5	20%TiC-0.5MgO-Bal Al ₂ O ₃	Atmospheric pressure N ₂	1700°C	2 hours
6	30%TiC-0.5MgO-0.05%Y ₂ O ₃ -Bal Al ₂ O ₃	Atmospheric pressure N ₂	1750°C	2 hours
7	30%Ti(N, C)-0.5MgO-Bal Al ₂ O ₃	Atmospheric pressure N ₂	1750°C	2 hours

Table 4

Sample No.	Hardness Hv (kgf/mm ²)	KIc (Mpa·m ^{1/2})	Transverse force (kgf/mm ²)	ΔT_c^* (°C)	Hexagonal composite oxide (vol%)	Width of flank wear V_B (mm)	Chipping resistance (min)	Deflection resistant feeding speed (mm/blade)
6	1960	3.97	110	900	12	0.24	21.5	0.38
7	2040	4.31	105	1050	7	0.28	30.0	0.42
8	2020	4.30	110	950	8	0.29	24.2	0.42
9	2040	4.27	120	1100	7	0.30	30.0	0.42
10	2080	4.78	115	1000	5	0.34	25.4	0.42
11	2080	4.95	120	1100	5	0.32	30.0	0.46
12	2040	4.52	105	900	5	0.36	26.8	0.42
13	2040	4.65	110	1050	5	0.38	30.0	0.46
14	2060	4.81	110	950	4	0.35	28.2	0.46
5	2000	4.01	85	550	0	0.27	3.6	0.26
6	2020	4.22	90	600	0	0.31	8.5	0.30
7	2000	4.16	95	600	0	0.32	5.0	0.30
Product of the invention								
Comparative product								

ΔT_c^* : the highest temperature at which the transverse force after thermal impact test was not decreased as compared with that before the test

Example 3

Similarly to Example 1, using a commercialized Al_2O_3 powder with an average particle diameter of $0.2\ \mu\text{m}$ and a MnAl_2O_4 powder with an average particle diameter of $0.4\ \mu\text{m}$ produced by preliminary firing at 1200°C , a mixture of 99 wt% of Al_2O_3 and 1 wt% of MnAl_2O_4 was obtained and the mixed powder, balls made of zirconia, and distilled water were charged in a rubber-lined pot and wet mixed and pulverized. A slurry obtained in such a manner was further mixed with polyvinyl pyrrolidone dissolved in distilled water and then dried while being stirred in a container made of alumina to obtain a mixed powder. The resulting mixed powder was charged in graphite board and heated to 800°C at a constant temperature increase rate of $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen atmosphere to produce a composite powder (IV) of Al_2O_3 - MnAl_2O_4 mixed powder bearing carbon coating on the surface. The carbon amount of the composite powder (IV) was 0.3 wt%. Using the composite powder (IV), the composite powder (I) of Example 1, and a ZrO_2 powder containing 3 mol% of Y_2O_3 in solid solution and having an average particle diameter of $0.1\ \mu\text{m}$ as starting materials, they were mixed as shown in Table 5 and sintered bodies were obtained in the same manner as Example 1, except that the sintering conditions were changed as shown in Table 5 together. Each of the respective sintered bodies obtained in such a manner was subjected to the same measurements as those of Example 1 and the respective characteristics were shown in Table 6.

Table 5

Sample No.	Mixed powder composition (wt%)	Sintering condition		
		Atmosphere	Temperature	Retention time
Product of the invention	15 20%ZrO ₂ -4%Nd ₂ O ₃ -Bal composite powder IV	Vacuum	1450°C	2 hours
	16 20%ZrO ₂ -4%En ₂ O ₃ -Bal composite powder I	Vacuum	1500°C	2 hours
Comparative product	8 20%ZrO ₂ -Bal Al ₂ O ₃	Atmospheric pressure	1550°C	2 hours

Table 6

Sample No.	Hardness Hv (kgf/mm ²)	Transverse force (kgf/mm ²)	KIc (Mpa·m ^{1/2})	ΔT_c^* (°C)	Hexagonal composite oxide (vol%)
Product of the invention	15 1840 16 1860	125 115	5.61 5.47	650 650	19 17
Comparative product	8 1740	80	4.74	350	0

ΔT_c^* *: the highest temperature at which the transverse force after thermal impact test was not decreased as compared with that before the test

Example 4

Similarly to Example 1, using a commercialized Al_2O_3 powder with an average particle diameter of $0.2\ \mu\text{m}$, a MgO powder, and a Yb_2O_3 powder with an average particle diameter of $0.5\ \mu\text{m}$, a mixture of 99 wt% of Al_2O_3 -0.5 wt% of MgO -0.5 wt% of Yb_2O_3 was obtained and the mixed powder, balls made of zirconia, and methyl alcohol were charged in a rubber-lined pot and wet mixed and pulverized. A slurry obtained in such a manner was further mixed with yttrium methoxide in a proper amount to be 0.05 wt% in conversion into Y_2O_3 and then further mixed with distilled water in amount three times as much as the amount necessary for hydrolysis for the yttrium methoxide and additionally mixed and pulverized. The slurry obtained in such a manner was mixed with polyvinyl pyrrolidone dissolved in methyl alcohol and then dried while being stirred in a container made of alumina to obtain a mixed powder. The resulting mixed powder was charged in graphite board and heated to 800°C at a constant temperature increase rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen atmosphere to produce a composite powder (V) of Al_2O_3 - MgO - Yb_2O_3 - Y_2O_3 mixed powder bearing carbon coating on the surface. The carbon amount of the composite powder (V) was 0.4 wt%. Using the composite powder (V) and SiC whisker with an average diameter of $1\ \mu\text{m}$ as starting materials, they were mixed as shown in Table 7 and subjected to firing by hot press of $500\ \text{kg}/\text{cm}^2$ under the conditions shown in Table 7 and pulverization and the mixing was finished when the average aspect ratio of the SiC whisker reached 10 and sintered bodies were obtained in the same manner as Example 2, except that no HIP treatment was carried out. Each of the respective sintered bodies obtained in such a manner was subjected to

the same measurements as those of Example 2 and also to cutting tests under the following wet turning conditions and milling conditions same as those of Example 2 to compare the wear resistance and fracture resistance and the respective results were shown in Table 8 together.

Wet turning conditions

Object sample	INCONEL 600
Chip shape	SNGN 120804 ($0.1 \times -30^\circ$ honing-attached)
Cutting speed	125 m/min
Feeding rate	0.15 mm/rev
Cutting depth	2.0 mm
Cutting oil	W1-2 (water-soluble)
Cutting time	8 min

Table 7

Sample No.		Mixed powder composition (wt%)	Sintering condition		
			Atmosphere	Temperature	Retention time
Product of the invention	17	20%SiC whisker2%Eu ₂ O ₃ ·Bal composite powder V	Atmospheric pressure Ar	1750°C	1 hour
Comparative product	8	20%SiC whisker·Bal Al ₂ O ₃	Atmospheric pressure Ar	1850°C	1 hour

Table 8

Sample No.		Hardness Hv (kgf/mm ²)	Transverse force (kgf/mm ²)	KIc (Mpa·m ^{1/2})	ΔT_c^* (°C)	Hexagonal composite oxide (vol%)	Width of flank wear V _B (mm)	Defection resistant feeding speed (mm/blade)
Product of the invention	17	2060	100	5.17	950	7	0.32	0.62
Comparative product	9	2100	95	4.88	700	0	0.46	0.50

ΔT_c^* : the highest temperature at which the transverse force after thermal impact test was not decreased as compared with that before the test

(Effects of the invention)

According to the above-mentioned results, an aluminum oxide based sintered body with a high toughness of the invention is a high toughness ceramic excellent in hardness and wear resistance and provided with remarkably improved chipping resistance and fracture resistance by 2 to 4 grades in the case of intermittent cutting accompanied with mechanical and thermal impacts and therefore, sintered body is usable as cutting tool with considerable improvement in terms of reliability. Further, the sintered body is a ceramic with a fine structure and therefore, in the case of processing it to a shape edge, it gives good sharpening properties and wear resistance, so that it can be utilized excellently for wear resistant tools. Further, since the sintered body contains aluminum oxide as a main component, it is excellent in oxidation resistance and corrosion resistance and also excellent in the surface roughness property and flatness after polishing, it can be utilized for mechanical seals, valves, valve sheets, balls, sliding materials and the like and since it is a material having a black type color tone, it can be used even for decorative parts including external parts for clocks and watches, parts for fishing tools, golf club heads and the like and thus it is a material useful in an industrial field.

Patent applicant: Toshiba Tungaloy Co., Ltd.

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-6367

⑮ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成2年(1990)1月10日

C 04 B 35/10

E

8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全11頁)

⑮ 発明の名称 高靱性酸化アルミニウム基焼結体及びその製造方法

⑰ 特 願 昭63-158292

⑱ 出 願 昭63(1988)6月27日

⑲ 発 明 者 五十嵐 隆 光 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
 ⑲ 発 明 者 満 田 哲 也 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
 ⑲ 発 明 者 勝 村 祐 次 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
 ⑲ 出 願 人 東芝タンガロイ株式会社 神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地

明 細 書

1. 発明の名称

高靱性酸化アルミニウム基焼結体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) カーボン0.03～3wt%と、残り酸化アルミニウムを主成分とするマトリックスと不可避不純物とからなる焼結体であって、該マトリックス中にアルミニウムと酸素の他に少なくとも1種の元素を含有してなる複合酸化物が該焼結体に対して0.2～40vol%存在していることを特徴とする高靱性酸化アルミニウム基焼結体。

(2) 上記複合酸化物は、結晶構造が六方晶構造であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の高靱性酸化アルミニウム基焼結体。

(3) 上記複合酸化物は、アルミニウムと酸素の他に、Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Pbの中の少なくとも1種の元素を含有したものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の高靱性酸化アルミニウム基焼結体。

(4) 上記複合酸化物は、アルミニウムと酸素の他に、Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Pbの中の少なくとも1種と、Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, Ga, In, Sc, Y, Tb, Dy, Hf, Er, Tm, Yb, Luの中の少なくとも1種との元素を含有したものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の高靱性酸化アルミニウム基焼結体。

(5) 上記カーボンは、非晶質カーボン及び/又はガラス状カーボンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項又は第4項記載の高靱性酸化アルミニウム基焼結体。

(6) 上記マトリックスは、上記複合酸化物と、酸化アルミニウムが少なくとも55vol%と、残り酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタン、炭酸化チタン、窒酸化チタン、炭窒酸化チタン、TiとZrを除いた4a, 5a, 6a族金属の中の少なくとも1種との複合炭化物、複合炭窒化物、複合炭酸化物、複合炭窒酸化物の中の少なくとも1種とであることを特徴とする特

特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項記載の高粘性酸化アルミニウム基焼結体。

(7) 酸化アルミニウムを主成分とする粉末の表面をカーボンで被覆してなる複合粉末と、酸化アルミニウムと反応して複合酸化物を生成する物質とを混合及び成形後、真空又は非酸化性ガス中で加熱焼結して、カーボン0.03〜3wt%と、アルミニウムと酸素の他に少なくとも1種の元素を含有してなる複合酸化物が焼結体に対して0.2〜40vol%混在した酸化アルミニウムを主体とするマトリックスと不可避不純物とでなる焼結体を得ることを特徴とする高粘性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法。

(8) 上記酸化アルミニウムと反応して複合酸化物を生成する物質は、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Pbの酸化物又はその前駆体の中の少なくとも1種の第1物質、もしくは該第1物質と酸化アルミニウムとでなる第1化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の高

粘性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法。

(9) 上記酸化アルミニウムと反応して複合酸化物を生成する物質は、Sr、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Pbの酸化物又はその前駆体の中の少なくとも1種の第1物質と、Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Cr、Ga、In、Sc、Y、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの酸化物又はその前駆体の中の少なくとも1種の第2物質とからなる場合、もしくは該第2物質と酸化アルミニウムとでなる第2化合物、あるいは該第1物質と該第2物質と酸化アルミニウムとでなる第3化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の高粘性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、切削工具材料、耐磨耗工具材料、耐食性材料、高温機械部品用材料、精密機械部品用材料、電子部品材料、磁気ヘッド基板用材料及び時計部を含めた裝飾用材料に適する高粘性酸化アルミニウム基焼結体及びその製造方法に関する

ものである。

(従来技術)

一般に、酸化アルミニウムに SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 MnO 、 MnO_2 、 ZrO_2 、 TiC 、 TiN 、 $Ti(CN)$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 ZrB 、などを添加してなる酸化アルミニウムを主成分とする焼結体は、耐酸化性及び金属との耐溶着性にすぐれていて、しかも低価格であることから、例えば切削工具材料、耐磨耗工具材料又は電子部品材料などの各種の産業分野で利用されている。これらの酸化アルミニウムを主成分とする焼結体の内、 Al_2O_3 - TiC 基焼結体に他物質の添加又は平均粒径の制御により切削加工や研削加工時に生じるチャッピングもしくは欠損を改善したものに特開昭63-8257号公報及び特開昭63-8258号公報がある。

また、酸化アルミニウムのマトリックス中に La_2O_3 ・ $11Al_2O_3$ の複合酸化物を析出させて、高温における強度及び硬度の改善を行っている例がアルトピア、1(1988)、17に示されている。

さらに、酸化アルミニウムに主としてカーボン

を添加してなる炭素含有酸化アルミニウム基焼結体は、鋳造用ノズル又は製鉄や製鋼用炉の内壁などの耐火物として利用されて、その代表的なものとしては、特開昭57-123860号公報及び特開昭58-29164号公報がある。

(発明が解決しようとする問題点)

酸化アルミニウムを主成分とする焼結体の内、酸化アルミニウムに0.1〜3wt%の MgO を添加してなる Al_2O_3 - MgO 基焼結体は、焼結工程において MgO が Al_2O_3 の粒成長抑制作用をし、焼結後 Al_2O_3 粒界に MgO ・ Al_2O_3 のスピネルを形成することにより緻密な焼結体になっているものである。しかしながら、この Al_2O_3 - MgO 基焼結体は、 MgO の粒成長抑制効果がそれほど著しくなく、又出発物中に含有する Na_2O や K_2O などの微量の不純物によりその効果がさらに低下するなどのために低強度であるという問題がある。この問題を解決しようとした酸化アルミニウムを主成分とする焼結体の内、酸化アルミニウムに ZrO_2 、 TiC 、 TiB_2 、 SiC 又は Si_3N_4 などを

添加してなる酸化アルミニウム基焼結体は、

Al_2O_3 - MgO 基焼結体に比較して高強度となり、耐衝撃性を必要とする領域にまで応用されているものである。しかしながら、これらの酸化アルミニウム基焼結体は、 Al_2O_3 - MgO 基焼結体に比べ高強度であるけれども、まだ強度的に低いこと及び脆焼結性であるという問題がある。

前述した特開昭53-8257号公報は、酸化アルミニウムと炭化チタンの中にGa, Ba, Ce, Nb及びTiの酸化物の少なくとも1種を添加し、炭化チタンの平均粒径を制御した焼結体が示されており、特開昭53-8258号公報は、酸化アルミニウムと炭化チタンに酸化マンガンと酸化チタンを添加した焼結体、又は酸化マンガンと酸化チタンとGa, Ba, Ce及びNbの酸化物の少なくとも1種を添加した焼結体が示されている。この特開昭53-8257号公報及び特開昭53-8258号公報に開示のそれぞれの焼結体は、切断加工や焼面加工時におけるチップングが少なく加工性のすぐれた焼結体であるけれども、靱性及び強度が低く、切削工具などの過酷な

領域では使用できないという問題がある。

また、アルトピア、I(1988).17に開示されている La_2O_3 - $11Al_2O_3$ の複合酸化物の析出してなる Al_2O_3 基焼結体は、高温における強度及び靱度が改善されているけれども、室温での強度が低いこと及び耐熱衝撃性に劣るという問題がある。

さらに、炭素含有酸化アルミニウム基焼結体である特開昭57-123860号公報及び特開昭58-

99154号公報は、耐火物を目的に開発されたもので、そのために耐火物としての強度、耐食性及び耐スポーリング性にすぐれているけれども、気孔率が高く、強度が Al_2O_3 - TiC 基焼結体の1/20〜1/30程度の低さであるという問題がある。

本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、酸化アルミニウムと複合酸化物との粒界に微量のカーボンを介在させて酸化アルミニウムの粒成長を抑制し、しかも密着性を高めることにより、マトリックス中の複合酸化物の効果を最大限に発揮させることに成功した高硬度、

高強度、高耐熱衝撃性及び高靱性を具備してなる酸化アルミニウム基焼結体及びその製造方法の提供を目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、酸化アルミニウムの粒成長を抑制して、しかも酸化アルミニウム基焼結体の硬さ、強度及び破壊靱性などの諸特性値を低下させずに、耐摩耗性及び耐欠損性の向上に寄与するような添加物について検討していた所、特定量のカーボン、特に微量のカーボンを分散性よく添加し、酸化アルミニウムの結晶粒界を連続的に通る状態にすると、酸化アルミニウムの粒成長が著しく抑制されて高硬度及び高強度になること、並びに耐摩耗性及び耐欠損性にすぐれるようになるという第1の知見を得て、特願昭62-168116号、特願昭62-170120号及び特願昭62-172428号で提案しているものである。

次に、酸化アルミニウム基焼結体にクラック・デフレクションの理論及び形状異方性を持った結品の引抜効果という破壊靱性に関する理論を適用

して高靱化にすることを検討していた所、酸化アルミニウム基焼結体の焼結工程において、収縮のほぼ完了した過程の中期及び後期に焼結体の中で形状異方性の結晶を生成及び成長させると、従来のウイスキー添加による形状異方性に比較して成形加工が容易で、易焼結性になること、また酸化アルミニウム基焼結体の中で形状異方性の結晶を生成及び成長させるには、アルミニウムと酸素とその他少なくとも1種の元素の含有した複合酸化物が適していること、さらにこの複合酸化物と酸化アルミニウムとの結晶粒界に微量のカーボンを存在させると緻密化が促進されて、一層高靱化になると共に3種の希土類元素を2種に還元しやすくするという第2の知見を得たものである。この第1の知見及び第2の知見に基づいて、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の高靱性酸化アルミニウム基焼結体は、カーボン0.03〜3.01%と、残り酸化アルミニウムを主成分とするマトリックスと不可避不純物とからなる焼結体であって、該マトリック

ス中にアルミニウムと酸素の他に少なくとも1種の元素を含有してなる複合酸化物が該焼結体に対して0.2～40vol%混在していることを特徴とするものである。

本発明の高塑性酸化アルミニウム基焼結体におけるカーボンは、特に非晶質カーボン、その中でもフェノール樹脂を1300～3000℃に加熱することにより形成されるといわれているガラス状カーボン、又は高硬度及び高強度などの特性を有するガラス状カーボンに相当する場合は、焼結体の強度、耐摩耗性及び耐欠損性がすぐれることから、特に好ましいことである。このカーボン量が0.03wt%未満では、酸化アルミニウムの粒成長抑制効果が低く、焼結体の強度及び耐欠損性が低下する。逆に、カーボン量が3wt%を超えて多くなると、焼結体の硬さ及び耐摩耗性が低下する。このために、焼結体中のカーボン量は、0.03～3wt%と定めたものである。特に、焼結体中のカーボン量が1～3wt%の場合は、カーボンの連続した組織からなる焼結体になり、その結果電気伝導性を

示し、放電加工による良好な被加工性を有するようになることから複雑形状を形成するための焼結体として好ましいものである。

本発明の高塑性酸化アルミニウム基焼結体における複合酸化物は、アルミニウムと酸素の他に少なくとも1種の元素の含有しているもので、このアルミニウムと酸素の他に含有する元素としては、各種の元素を対象とすることが可能で、例えば1価のカチオンの含有されてなる

$M^+O \cdot 11Al_2O_3$ 、2価のカチオンの含有されてなる $M^{2+}O \cdot 6Al_2O_3$ 、3価のカチオンの含有されてなる $M^{3+}O \cdot 11Al_2O_3$ 、のようなマグネシウム・ハイト構造又はその構造に類似した六方晶の結晶構造、もしくは $M^{2+}O \cdot Al_2O_3$ のような立方晶のスピネル構造からなるものを挙げることができる。これらの複合酸化物の内、結晶構造が六方晶構造の複合酸化物でなる場合、又は六方晶構造の複合酸化物を主体とする場合には、塑性及び強度がすぐれるので好ましいことである。この六方晶構造の複合酸化物がアルミニウムと酸素の他に

Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Pbの中の少なくとも1種からなる場合、又はアルミニウムと酸素の他にSr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Pbの中の少なくとも1種と、Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, Ga, In, Sc, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの中の少なくとも1種とからなる場合で、特にアルミニウム以外のカチオンがカーボンに還元されて形成される。例えば $M^{2+}O \cdot 8Al_2O_3$ 、 $2M^{2+}O \cdot 6Al_2O_3$ 、 $2M^{2+}O \cdot 12Al_2O_3$ 、 $3M^{2+}O \cdot 12Al_2O_3$ 、(M, M'はAl以外の元素でM=M')、 $M \neq M'$ の場合がある。)で表わせるマグネシウム・ハイト構造に類似の六方晶構造の複合酸化物である場合が好ましいことである。これらの六方晶構造の複合酸化物は、C軸に垂直な方向に成長した結晶形態、すなわち扁平な板状品でなる場合が前述のクラック・デフレクション理論及び形状異方性を持った結晶の引抜効果による高塑性及び高強度を達成しやすいので、特に好ましいことである。この複合酸化物の量は、焼結体全体に

対して0.2vol%未満になると塑性及び強度に対する効果が低く、逆に40vol%を超えて多くなると耐摩耗性が低下する傾向になる。このために、複合酸化物は、焼結体全体に対して0.2～40vol%、特に5～25vol%の場合は、塑性、強度、耐摩耗性及び耐熱衝撃性の全てにすぐれる傾向にあることから好ましいことである。

本発明の高塑性酸化アルミニウム基焼結体におけるマトリックスは、酸化アルミニウムと上述の複合酸化物とでなる場合、又は酸化アルミニウムと上述の複合酸化物との他に周期律表の4a, 5a, 6a族金属の炭化物、窒化物、酸化物、硼化物及びこれらの相互固溶体、あるいは炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン、安定化酸化ジルコニウム、部分安定化酸化ジルコニウムの中の少なくとも1種とからなる場合である。このマトリックスは、酸化アルミニウムが少なくとも55vol%含有しているのが好ましく、特に酸化アルミニウムが少なくとも55vol%と、上記複合酸化物と、残り酸化ジルコニウム、炭化ケイ素、炭化チタン、窒化チタ

ン、炭素化チタン、炭酸チタン、窒素化チタン、炭窒素化チタン、TiとTiを除いた4a, 5a, 6a族金属の中の少なくとも1種との複合炭化物、複合炭素化物、複合炭酸化物、複合炭窒素化物の中の少なくとも1種とからなる場合が靱性、強度、耐摩耗性、耐熱衝撃性及び耐欠損性にすぐれるので好ましいことである。

本発明の高靱性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法としては、従来の粉末冶金法及びウイスカーの含有した粉末冶金法を適用することにより得ることができるけれども、特に、次の製造方法で行うと緻密な焼結体を安定に得ることができるので好ましいことである。

すなわち、本発明の高靱性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法は、酸化アルミニウムを主成分とする粉末の表面をカーボンで被覆してなる複合粉末と、酸化アルミニウムと反応して複合酸化物を生成する物質とを混合及び成形後、真空又は非酸化性ガス中で加熱焼結して、カーボン0.03~3wt%と、アルミニウムと酸素の他に少なくとも1

種の元素を含有してなる複合酸化物が焼結体に対して0.2~40vol%配在した酸化アルミニウムを主体とするマトリックスと不可避不純物とでなる焼結体を得ることを特徴とする方法である。

本発明の高靱性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法における酸化アルミニウムを主成分とする粉末とは、 α - Al_2O_3 、 β - Al_2O_3 、

γ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 、非晶質の Al_2O_3 、

の中の少なくとも1種の粉末、もしくはこれらの酸化アルミニウムの粉末と、他の粉末及び/又はウイスカー、例えば、具体的にはTiC、TiN、

Ti(CN)、Ti(CO)、Ti(NO)、Ti(CNO)、(Ti,W)C、

(Ti,Ta,W)C、 ZrO_2 、SiC、Si₃N₄からなる粉末及び

/又はウイスカーである。この酸化アルミニウムを主成分とする粉末の表面をカーボンで被覆する方法は、有機化合物、例えばフェノール樹脂、ビニル樹脂、ポリビニルピロリドンなどを溶剤で溶解してなる溶液中で上述の酸化アルミニウムを主成分とする粉末を混合し、乾燥後、加熱処理する方法が工程の容易性から好ましいことである。こ

のようにして得る複合粉末中のカーボン量は、上として、有機化合物の種類及びその含有量により制御できるものである。

こうにして得た複合粉末と、酸化アルミニウムと反応して複合酸化物を生成する物質に、必要に応じてパラフィン、ポリビニルアルコール、ポリスチレンなどの成形用溶剤を添加、造粒及び篩選を施した後、型押し、押出し及び射出成形などの従来の粉末冶金の方法でもって成形し、次いで、真空中又は非酸化性ガス中で加熱処理して溶剤を飛散させた後、再び真空中又は非酸化性ガス中で加熱焼結することにより得ることができる。このときの加熱焼結は、例えば、真空中又はAr、N₂などの非酸化性ガス中で減圧、常圧又は200~500 kgf/cm²の加圧下で1300~1600℃の加熱して1~4時間保持する方法である。また、このようにして焼結した後、必要に応じて、例えば1000気圧以上の圧力、1300~1600℃の温度により熱間静水圧処理(HIP処理)することは、焼結体の緻密化及び強度向上から好ましいことである。

本発明の高靱性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法における酸化アルミニウムと反応して複合酸化物を生成する物質は、Siを含めた金属、合金又はSiO₂を含めた金属酸化物、もしくはこれらの前駆体を現わし、具体的には、例えばSr、Ba、Lu、Cu、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Pbの酸化物又はこれらの金属元素を含有してなる水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、もしくはアルコキシドなどの有機金属化合物などの前駆体の中の少なくとも1種の第1物質の場合、あるいは第1物質と酸化アルミニウムとでなる第1化合物でなる場合、またはこの第1物質と、Mg、Ca、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Cr、Ga、In、Sc、Y、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Laの酸化物又はこれらの金属元素を含有してなる水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、もしくはアルコキシドなどの有機金属化合物などの前駆体の中の少なくとも1種の第2物質とからなる場合、あるいは第2物質と酸化アルミニウムとでなる第2化合物、さらには第1物質と第2物質と酸化アルミニウムとでなる第3化合物でなる場合には焼

結体中に六方晶構造の複合酸化物の生成を容易にすることから好ましいことである。ここで述べてきた第1化合物とは、例えば LaAl_2O_3 、 CeAl_2O_3 などを含むし、第2物質とは、 NiAl_2O_3 、 MgAl_2O_3 などを含むし、第3化合物とは、 $(\text{Y}, \text{Nb})_2\text{Al}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Dy}, \text{Ce})_2\text{Al}_2\text{O}_7$ などを含むものである。

これらの酸化アルミニウムと反応して複合酸化物を生成する物質の内、酸化物として添加する場合は、全体に対して0.5～4wt%の添加量にすると、複合酸化物の六方晶化が促進されること、この六方晶の複合酸化物の形状及び分散状態がすぐれことから好ましいことである。

(作用)

本発明の高粘性酸化アルミニウム基焼結体は、マトリックスの粒界に存在しているカーボンが焼結体工程において、緻密化の促進作用、マトリックス粒子、特に酸化アルミニウムの粒成長を抑制する作用、及び複合酸化物を還元して六方晶化を容易にする作用をし、またマトリックス中の

複合酸化物が高粘性、高強度及び耐熱衝撃性を高める作用をし、特に複合酸化物が六方晶の複合酸化物の場合はその作用が著しく、さらにマトリックスの主成分である酸化アルミニウムが耐摩耗性及び耐酸化性をたかめる作用をしているものである。

本発明の高粘性酸化アルミニウム基焼結体の製造方法は、酸化アルミニウムを上成分とする粉末の表面をカーボンで被覆したことが焼結の促進作用及び緻密の促進作用を高めており、また真空気又は非酸化性ガス中での加熱焼結がカーボンによる還元作用を促進して、板状の六方晶複合酸化物の生成を促進しているものである。

(実施例)

実施例1

市販の平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末及び MgO 粉末の出発原料を用いて、99.5wt% Al_2O_3 、0.5wt% MgO に配合し、この配合粉末とジルコニア製ボールとメチルアルコールとをゴム内装ボットに入れて湿式混合粉末した。こうして得たス

ラリーに、メチルアルコールに溶解したレゾール形フェノール樹脂を混合した後、アルミナ型容器中で攪拌しながら乾燥して混合粉末を得た。この混合粉末を黒鉛ボードに充填し、真空、5℃/minの定速昇温で800℃まで昇温して Al_2O_3 - MgO 混合粉末の表面にカーボンを被覆した複合粉末を作製した。この複合粉末は、0.5wt%カーボン量の複合粉末(I)と4.0wt%カーボン量の複合粉末(II)の2種類を作製した。これらの複合粉末と市販の平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の各種原料粉末を用いて第1表のごとくに配合した。

この第1表に示した各種複合粉末をジルコニア製ボール、ゴム内装ボット及びメチルアルコールを用いて再度湿式混合粉砕し、さらに成形剤としてパラフィンを添加した。次いで、これらの混合粉末を $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で所定形状に成形した後、大気圧雰囲気中、1500℃で2時間保持にて焼結した。こうして得た焼結体を、さらに1500気圧、アルゴン雰囲気中、1350℃で30分間HIP処理を行った。第1表の内、比較品4は、複合粉末を用い

ずに、 Al_2O_3 に0.5wt% MgO を添加して、大気中焼結の他は同様にして焼結体を得た。

こうして得た各焼結体の硬さ(HV荷重10kg)、抗折力(3点曲げ、 $3\times 4\times 30\text{mm}$)、破壊粘性値(マイクロクラック・インデンテーション法)及び熱衝撃試験($3\times 4\times 35\text{mm}$ 試片、所定温度から100℃熱水中へ3回焼入)を測定し、その結果を第2表に示した。さらにX線回折、X線マイクロアナライザーにて各焼結体の生成相の同定および組織を調べて生成六方晶複合酸化物の体積分率を測定して第2表に併記した。また、ラマン分光測定装置によって焼結体のカーボン状態を調べた所、比較品4にはカーボンに起因するラマンシフトが検出されなかったのに対し、複合粉末を用いた焼結体にはいずれもガラス状カーボン又は非晶質カーボンに相当する 1350 、 1600cm^{-1} にラマンシフトが検出された。

以下余白

表1 表

試料番号	混合粉末中のC量	混合酸化物の生成物質及び添加量
1	0.5wt%	SrCO ₃
2	0.5wt%	La ₂ O ₃
3	0.5wt%	CoO ₂
4	0.5wt%	Nd ₂ O ₃
5	0.5wt%	Eu ₂ O ₃
比較品	4.0wt%	Eu ₂ O ₃
1	4.0wt%	Eu ₂ O ₃
2	0.5wt%	Eu ₂ O ₃
3	0.5wt%	なし
4	0.5wt%	Eu ₂ O ₃

表2 表

試料番号	硬さ Hv (kgf/mm ²)	抗折力 (kgf/cm ²)	K _{1c} (MPa·m ^{1/2})	ΔT _c 差 (℃)	生成相温度	六方晶 酸化物 (vol%)
1	1900	85	3.80	550	MPA	19
2	1940	90	3.91	550	MPA	18
3	1920	95	3.85	500	MPA	16
4	1900	90	3.96	500	MPA	17
5	1920	90	3.93	650	MPA	16
比較品	1880	75	3.85	450	MPA	18
1	1840	70	4.02	400	MPA	60
2	1980	95	3.18	400	SP	0
4	1860	65	3.88	250	ORT+MPA	7

ΔT_c 差：熱膨張試験機での底折力と比較して低下しない温度の差
生成相温度：X線回折によるα-Ag₂O, 以外の主な相

MPA：マクネットアパタイト型酸化アルミニウム

SP：スピネル ORT：Ag₂O, (斜方晶)

実施例2

実施例1と同様にして99.43 wt% Ag₂O, - 0.5 wt% MgO - 0.07 wt% Y₂O₃混合粉末に0.5 wt% カーボンを被覆した混合粉末(III)と市販の平均粒径1μmのTiC, Ti(N,C)(TiN/TiC=1/3)各粉末及び実施例1のAg₂O, MgO粉末を用いて第3表のごとくに配合した。

この第3表に示したそれぞれの配合粉末をアルミナ製ボール、アルミナ製ボット及びメタノールを用いて再度湿式混合粉砕し、さらに成形剤としてパラフィンを添加した。次いで、これらの混合粉末を1 ton/cm²の圧力で所定形状に成形した後、第3表に併記した条件で焼結した後、アルゴン雰囲気中、1500気圧、1400℃で30分間保持の条件でHIP処理した。こうして得た各焼結体の硬さ(Hv、荷重10kg)、抗折力(3点曲げ、3×4×支点間30mm)、破壊靱性係(マイクロクラック・インデンテーション法)及び熱衝撃試験(3×4×35mm試片、所定温度から100℃熱水中へ3回焼入)を測定し、その結果を第4表に示した。さら

にX線回折、X線マイクロアナライザーにて各焼結体の生成相の同定および組織を調べて生成六方晶酸化物の体積分率を測定して第4表に併記した。また、ラマン分光測定装置によって焼結体のカーボン状態を調べた所、C被覆混合粉末を用いた焼結体にはいずれもガラス状カーボン又は非晶質カーボンに相当する1350, 1600cm⁻¹にラマンシフトが検出されたが、C被覆混合粉末を用いていない焼結体にはカーボンに相当するラマンシフトが検出されなかった。

さらに第4表の各焼結体を用いて下記の乾式切削条件、湿式切削条件及びフライス切削条件により切削試験を行い、耐磨耗性及び耐チャッピング性及び耐欠損性を比較し、その結果を第4表に併記した。

乾式切削試験条件

被 削 材 FC 35 (HB 230)
チップ形状 SNGN 120004
(0.1×30° ホーニング付)
切 削 速 度 300 m/min

特開平2-6367(8)

送り量 0.2 mm/rev
 切り込み量 1.5 mm
 切削時間 30 min

断続切削を行い、200mm 切削ごとに送りを増加させて、チップが欠損した時の送り速度で示した。

湿式旋削試験条件

被削材 FC 35 (HB 260)
 チップ形状 SNGN 120804
 (0.1×30° ホーニング付)
 切削速度 300 m/min
 送り量 0.3 mm/rev
 切り込み量 1.5 mm
 切削油剤 MI-2 (水溶性)

以下余白

寿命判定及び切削打ち切時間

チップリングまでの切削時間最長
 30min で打ち切

フライス切削試験条件

被削材 FCD 60 (HB 330)
 チップ形状 SNGN 120804
 切削速度 200 m/min
 切り込み量 1.5 mm
 寿命判定 0.18mm/刃の送り速度から定式

表 3

試料番号		配 合 組 成 (wt%)	焼 結 条 件		
			雰囲気	温度	保持時間
本 発 明	6	10%TiC-2.5%In ₂ O ₃ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1550℃	2時間
	7	20%TiC-1.5%Co ₃ O ₄ -0.3Tm ₂ O ₃ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1550℃	2時間
	8	20%Ti(N,C)-2%Pr ₂ O ₃ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1550℃	2時間
	9	20%Ti(N,C)-1.5%Nd ₂ O ₃ -0.3Ga ₂ O ₃ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1500℃	2時間
	10	30%TiC-1%Sm ₂ O ₃ -0.3Lu ₂ O ₃ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1600℃	2時間
	11	30%TiC-1%Eu ₂ O ₃ -0.5%ZnO-BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1600℃	2時間
	12	30%Ti(N,C)-1%Gd ₂ O ₃ -0.7NiAl ₂ O ₄ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1600℃	2時間
	13	30%Ti(N,C)-1%BaCO ₃ -0.7CoAl ₂ O ₄ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1600℃	2時間
	14	30%Ti(N,C)-2%PbAl ₂ O ₄ -0.3In ₂ O ₃ -BaZrO ₃ 混合粉末	大気圧N ₂	1600℃	2時間
比 較 品	5	20%TiC-0.5MgO-BaZrO ₃ Al ₂ O ₃	大気圧N ₂	1700℃	2時間
	6	30%TiC-0.5MgO-0.05%Y ₂ O ₃ -BaZrO ₃ Al ₂ O ₃	大気圧N ₂	1750℃	2時間
	7	30%Ti(N,C)-0.5MgO-BaZrO ₃ Al ₂ O ₃	大気圧N ₂	1750℃	2時間

第 4 表

試料番号		硬 さ Hv (kgf/mm ²)	K10 (MPa・m ^{1/2})	抗折力 (kgf/mm ²)	ΔT℃※ (℃)	六方晶重合酸化物 (vol%)	断面摩耗量 Va (mm)	耐テッピング性 (min)	欠損性送り速度 (mm/月)
本 発 明	6	1960	3.97	110	900	12	0.24	21.5	0.38
	7	2040	4.31	105	1050	7	0.28	30.0	0.42
	8	2020	4.30	110	950	8	0.29	24.2	0.42
	9	2040	4.27	120	1100	7	0.30	30.0	0.42
	10	2080	4.78	115	1000	5	0.34	25.4	0.42
	11	2080	4.95	120	1100	5	0.32	30.0	0.46
	12	2040	4.52	105	900	5	0.36	26.8	0.42
	13	2040	4.65	110	1050	5	0.38	30.0	0.46
品	14	2060	4.81	110	950	4	0.35	28.2	0.46
比 較 品	5	2000	4.01	85	550	0	0.27	3.6	0.26
	6	2020	4.22	90	600	0	0.31	8.5	0.30
	7	2000	4.16	95	600	0	0.32	5.0	0.30

ΔT℃※ : 熱衝撃試験後の抗折力が試験前と比較して低下しない最高の温度

実施例3

実施例1と同様にして、市販の平均粒径0.2 μmの Al₂O₃、粉末と1200℃の予備焼で作製した平均粒径0.4 μmの MnAl₂O₄、粉末を用いて、99wt% Al₂O₃、-1 wt% MnAl₂O₄に配合し、この配合粉末とジルコニア微粉と蒸留水とをゴム内製ポットに入れて湿式混合粉砕した。こうして得たスラリーに蒸留水に溶解したポリビニルピロリドンを混合した後、アルミナ製容器中で攪拌しながら乾燥して混合粉末を得た。この混合粉末を黒鉛ボードに充填し、真空槽中、5℃/minの定速昇温で800℃まで昇温して Al₂O₃-MnAl₂O₄混合粉末の表面にカーボンを被覆した複合粉末(IV)を作製した。この複合粉末(IV)のカーボン量は0.3 wt%であった。この複合粉末(IV)と実施例1の複合粉末(I)と平均粒径0.1 μmの3mol% Y₂O₃固溶の ZrO₂粉末を出発原料として、第5表のごとくに配合し、第5表に併記した焼結条件の他は実施例1と同様にして焼結体を得た。こうして得た各焼結体を実施例1と同様にして測

べ、その諸特性を第6表に示した。

以下空白

第 5 表

材料番号	配合組成 (wt%)	焼結条件		
		雰囲気	温度	保持時間
15 本発明品	20%ZrO ₂ - 4%Nd ₂ O ₃ - BaO 混合粉末IV	真空	1450°	2時間
16 比較品	20%ZrO ₂ - 4%Eu ₂ O ₃ - BaO 混合粉末I	真空	1500°	2時間
8 比較品	20%ZrO ₂ - BaO Al ₂ O ₃	大気中	1550°	2時間

実施例 4

実施例 1 と同様にして、市販の平均粒径 0.2 μm の Al₂O₃ 粉末と、MgO 粉末と、0.5 μm の Yb₂O₃ 粉末を用いて、99wt% Al₂O₃ - 0.5wt% MgO - 0.5wt% Yb₂O₃ に配合し、この配合粉末とジルコニア製ボールとメチルアルコールとをゴム内装ボットに入れて湿式混合粉砕した。こうして得たスラリーに、イットリウムメトキシドを Y₂O₃ 換算で 0.05wt% になるように混合した後、イットリウムメトキシドの加水分解に必要な量の 3 倍量の蒸留水をこのスラリーに混合しさらに追加の混合粉砕をした。こうして得たスラリーにメチルアルコールに溶解したポリビニルピロリドンを混合して、アルミナ製容器中で攪拌しながら乾燥して混合粉末を得た。この混合粉末を黒鉛ボードに充填し、真空中、5℃/min の定速昇温で 800℃まで昇温して Al₂O₃ - MgO - Yb₂O₃ - Y₂O₃ 混合粉末の表面にカーボンを被覆した複合粉末 (V) を作製した。この複合粉末 (V) のカーボン量は 0.4 wt% であった。この複合粉末 (V) と平均径 1

第 6 表

材料番号	硬さ Hv (kgf/mm ²)	抗折力 (kgf/mm ²)	KIc (MPa・m ^{1/2})	ΔTc※ (℃)	六方晶 割合 (%)
本発明品	1840	125	5.61	650	19
比較品	1860	115	5.47	650	17
比較品	1740	80	4.74	350	0

ΔTc※ : 熱衝撃試験後の抗折力が試験前と比較して低下しない最高温度

μm の SiC ウィスカーを出発原料として、第 7 表の如くに配合し、第 7 表に併記した 500kg/cm² 圧力のホットプレスによる焼結条件及び粉砕を抑えて SiC ウィスカーの平均アスペクト比 10 の時点で混合を終了し、HIP 未処理以外は実施例 2 と同様にして焼結体を得た。こうして得た各焼結体を実施例 2 と同様にしてその諸特性を調べまた下記の湿式炭削条件及び実施例 2 と同条件のフライス切削条件により切削試験を行い、耐摩耗性及び耐欠引性を比較し、その結果を第 8 表に併記した。

湿式炭削試験条件

被削材	INCONEL 600
チップ形状	SNCH 120804 (0.1×30° ホーニング付)
切削速度	125 m/min
送り量	0.15 mm/rev
切り込み量	2.0 mm
切削油剤	WJ-2 (水溶性)
切削時間	8 min

第 7 表

試料番号	配 合 組 成 (wt%)	焼 結 条 件		
		雰囲気	温度	保持時間
17 本発明品	20%SiCウイスカー-2%Eu, O, -Ba ₂ 配合粉末V	大気圧 Ar	1750℃	1時間
8 比較品	20%SiCウイスカー-Ba ₂ Al ₂ O ₃	大気圧 Ar	1850℃	1時間

第 8 表

試料番号	硬 さ Hv (kgf/mm ²)	抗折力 (kgf/mm ²)	KIc (MPa・m ^{1/2})	ΔTc ₉₅ (℃)	六方晶 割合 (%)	透過率 V ₉₀ (nm)	耐久特性 送り速度 (mm/分)
17 本発明品	2060	100	5.17	950	7	0.32	0.62
9 比較品	2100	95	4.88	700	0	0.46	0.50

ΔTc₉₅ : 熱膨張係数の低折力と比較して低下しない組成の温度

(発明の効果)

以上の結果から、本発明の高靱性酸化アルミニウム焼結体は、高硬度で耐摩耗性にすぐれ、しかも機械的及び熱的な衝撃を伴う断続切開時の耐チャッピング性、耐久特性も2～4ランク向上する高靱性セラミックスであることから切開工具として信頼性の面で著しい改善がなされたものである。又、微細組織のセラミックスであることからシャープエッジに加工したときの刃立ち性が良くかつ耐摩耗性にすぐれているので耐摩耗用工具として利用してもすぐれた特性を示す。さらに、酸化アルミニウムを主体としているので耐酸化性、耐食性にすぐれ、かつまた、研削後の面況さ及び平坦度にすぐれているのでメカニカルシール、バルブ、バルブシート、ボール、摺動材料などにも利用できると共に黒色系色調を有する材料であることから、時計用外装部品、釣り具部品、ゴルフクラブヘッドなどを含めた装飾部品にも適用できる産業上有用な材料である。

特許出願人 東芝タングロイ株式会社